

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003031218
PUBLICATION DATE : 31-01-03

APPLICATION DATE : 11-07-01
APPLICATION NUMBER : 2001211196

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;

INVENTOR : UKIYOU YOSHIO;

INT.CL. : H01M 4/58 C01B 31/02 H01M 4/02 // H01M 10/40

TITLE : NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS
MANUFACTURING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative active material constituting a lithium secondary battery with high storage characteristics, especially the high storage characteristics under high temperature, and its manufacturing method.

SOLUTION: The negative active material is made of powdery carbon material, the carbon material is such a material that three parameters obtained by a powder X-ray diffraction method using CuK α line satisfy the following three conditions: (A) the ratio I_{110}/I_{002} of the intensity I_{110} of diffraction line from the (110) face and the intensity I_{002} of diffraction line from the (002) face; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$, (B) the half-value width $W(^{\circ})$ of the peak in the (002) face; $W \geq 0.2$, and (C) the interlay distance d_{002} (nm); $d_{002} \geq 0.337$. The manufacturing method contains a raw material preparation process preparing a powdery raw carbon material satisfying prescribed conditions, and a crystallinity adjusting process for making the carbon material to satisfy the conditions (A) to (C) by changing the crystallinity of the carbon material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-31218

(P2003-31218A)

(43) 公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 6 0
// H 0 1 M 10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-211196(P2001-211196)

(22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 蛭田 修

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 保存特性、特に高温下での保存特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる負極活物質材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 負極活物質材料を、粉末状の炭素物質からなり、その炭素物質はCu K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$ 、(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$ 、(C) 層間距離 $d_{002}(nm)$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足するものとする。また、その製造方法を、所定の条件を満足するような粉末状の原料炭素物質を準備する原料準備工程と、その原料炭素物質の結晶性を変化させて、上記(A)～(C)の条件を満足するような炭素物質とする結晶性調整工程とを含んでなるよう構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状の炭素物質からなり、その炭素物質はCuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(nm)$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足することを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質材料。

【請求項2】 粉末を構成する粒子の体積平均粒子径 D_{50} が $2\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料。

【請求項3】 粉末を構成する粒子のほとんどが $1\mu m$ 以上の粒子径を有するものである請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の負極活物質材料を負極活物質として用いたリチウム二次電池。

【請求項5】 粉末状の炭素物質からなるリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法であって、CuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(a) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.01$

(b) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W < 0.2$

(c) 層間距離 $d_{002}(nm)$; $d_{002} < 0.337$ を満足するような粉末状の原料炭素物質を準備する原料準備工程と、

前記原料炭素物質を、その原料炭素物質の結晶性を变化させて、CuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(nm)$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足するような炭素物質とする結晶性調整工程と、を含んでなるリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【請求項6】 前記結晶性調整工程は、前記原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させて該原料炭素物質の結晶性を变化させる工程を含む請求項5に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【請求項7】 前記窒素を含有する有機溶媒は、N-メ

チル-2-ピロリドンである請求項6に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【請求項8】 前記結晶性調整工程は、前記原料炭素物質の微粒子あるいは前記炭素物質の微粒子を除去する微粒子除去工程を含んでなる請求項5ないし請求項7のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【請求項9】 前記微粒子除去工程は、前記原料炭素物質あるいは前記炭素物質を分級液に分散させた後、静置することにより沈降させ、沈降せずに上澄み液中に浮遊した微粒子を除去する工程を含む請求項8に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【請求項10】 前記結晶性調整工程は、前記原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させて該原料炭素物質の結晶性を变化させる工程を含み、その窒素を含有する有機溶媒を前記微粒子除去工程における前記分級液として前記微粒子を除去する請求項9に記載のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池に用いられる負極活物質材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】このように広い分野での要望があるリチウム二次電池であるが、その価格が高いことから、他の二次電池にも増して長寿命であることが要求される。長寿命であるための要件の一つとして、リチウム二次電池を充電率を高く保持した状態で保存した場合に、例えば電池の内部抵抗が上昇しないといった、いわゆる保存特性が良好であることが要求される。特に、高温下では電池反応が活性化し内部抵抗の増加も大きいことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途にリチウム二次電池を使用することを想定した場合には、高温下での保存特性が良好であることが重要な特性の一つとなる。

【0004】現在リチウム二次電池は、負極表面のデンドライトの析出がない等の安全性等の理由から、負極活物質として炭素材料を用い、正極活物質にリチウム遷移金属複合酸化物を用いたものが主流を成している。そして、負極活物質として用いられる炭素材料では、結晶性が高く、密度が大きいことから高エネルギー密度の電池

を構成できるものとして黒鉛が好んで用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようなリチウム二次電池は、充電率を高く保持した状態で保存した場合に電池の内部抵抗の上昇が大きく、保存特性、特に高温下での保存特性に問題があった。

【0006】本発明は、炭素材料を負極活物質とするリチウム二次電池が抱える高温保存における内部抵抗上昇という問題を解決するためにされたものであり、保存特性、特に高温下での保存特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる負極活物質材料を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、粉末状の炭素物質からなり、その炭素物質はCu K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(\text{nm})$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足することを特徴とする。

【0008】負極活物質として用いられる炭素材料のうち、例えば人造黒鉛は、炭素材料を2800 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で焼成し、高結晶化したものである。そのため、焼成後に室温に戻す際に、黒鉛の粒子内部に歪みが生じ、粒子内部に大きな応力が生じていると考えられる。本発明者は、リチウム二次電池の保存による内部抵抗上昇は、負極活物質である黒鉛の結晶性の変化によるものと考えた。すなわち、リチウム二次電池を長期間保存すると、負極活物質である黒鉛の内部応力により結晶性が大きく変化し、その結果、電池の内部抵抗が上昇すると考えられる。したがって、黒鉛の内部応力を緩和し、結晶性の変化を抑制することで、長期保存によるリチウム二次電池の内部抵抗の上昇を抑制することができるとの知見を得た。

【0009】本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、粉末状の炭素物質からなり、上記パラメータがそれぞれ各条件を満たすものである。ここで、(110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} は、黒鉛化度を表すパラメータであり、 I_{110}/I_{002} の値が小さいほど黒鉛構造が発達していることを示している。結晶性の高い通常の黒鉛では、 I_{110}/I_{002} の値は0.01以下となる。また、(002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$ は、結晶子の配向性等を表すパラメータであり、 W の値が小さいほど結晶子の配向性が高く、層間距離も均一であることを示している。黒鉛では、通常、 W は0.2 $^{\circ}$ 未満となる。さ

らに、層間距離 $d_{002}(\text{nm})$ は六角炭素網の層間距離であり、理想的な黒鉛構造では、 d_{002} の値は0.3348nmとなる。したがって、 d_{002} の値が0.3348nmに近い程、黒鉛化度が高く、結晶性が高いと判断される。

【0010】一方、例えば、焼成温度を低くする等により、黒鉛構造があまり発達していない結晶性の低い黒鉛も製造することができる。このようにもともと結晶性の低い黒鉛(以下、本明細書において「低結晶性黒鉛」という。)は、 I_{110}/I_{002} の値が0.05程度と大きく、かつ、 d_{002} の値は0.339nm程度となる。

【0011】本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、 I_{110}/I_{002} の値が0.015以下、かつ、 d_{002} の値が0.337nm以上となるものである。 I_{110}/I_{002} の値が0.015以下と小さいことから、 I_{110}/I_{002} の値が0.05程度と大きい低結晶性黒鉛とは大きく異なる。なお、本発明の負極活物質材料の I_{110}/I_{002} の値は、0.008以上であることが望ましい。また、本発明の負極活物質材料の d_{002} の値は、理想的な黒鉛構造における値(0.3348nm)より大幅に大きくなるものではなく、0.337nm以上0.340nm以下程度となるものである。したがって、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、黒鉛と比較すれば黒鉛化度は若干低下しているものの、黒鉛構造の充分発達した負極活物質材料といえる。

【0012】一方、本発明の負極活物質材料は、黒鉛と比較した場合、半値幅の値が大きく異なる。黒鉛の W の値は、通常0.2 $^{\circ}$ 未満であり、これは、上記低結晶性黒鉛であっても同様である。これに対し、本発明の負極活物質材料の W の値は0.2 $^{\circ}$ 以上である。黒鉛化度が高いにもかかわらず、X線回折パターンにおける(002)面のピークがブロードとなり、半値幅の値が大きいのは、個々の結晶子の結晶性は高いものの、それらが規則的に配向していないこと、六角炭素網の層間距離が一樣ではないこと等の理由が考えられる。なお、 W の値は、0.4以下であることが望ましい。このように、個々の結晶子の結晶性は高いが結晶子の配向性が低いことで、粒子全体としての結晶性は黒鉛と異なるものとなる。

【0013】したがって、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、結晶子の配向性等が黒鉛とは異なるため、材料の内部応力が緩和されることとなる。よって、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、充電状態の高い状態で長期間保存した場合であっても結晶性の変化が小さく、保存による内部抵抗の上昇が少ない保存特性の良好な二次電池を構成することができる。

【0014】また、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法は、Cu K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(a) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.01$

(b) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W < 0.2$

(c) 層間距離 $d_{002}(\text{nm})$; $d_{002} < 0.337$ を満足するような粉末状の原料炭素物質を準備する原料準備工程と、前記原料炭素物質を、その原料炭素物質の結晶性を変化させて、CuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(\text{nm})$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足するような炭素物質とする結晶性調整工程とを含んでなることを特徴とする。

【0015】すなわち、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法は、上記パラメータがそれぞれ(a)～(c)の各条件を満足するような結晶性の高い炭素物質を原料とし、その結晶性を変化させることで、もともと結晶性の低い炭素物質とは異なる上記本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を製造する方法である。

【0016】本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法によれば、結晶性の高い炭素物質の結晶性を変化させて内部応力を緩和することで、保存による内部抵抗の上昇が抑制された二次電池を構成することができる負極活物質材料を簡便に製造することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料およびその製造方法を説明し、その後、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の利用形態であるリチウム二次電池について説明する。

【0018】〈リチウム二次電池用負極活物質材料〉本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、粉末状の炭素物質からなり、その炭素物質はCuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(\text{nm})$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足するものである。

【0019】本発明の負極活物質材料は、粉末状の炭素物質からなる。炭素物質としては、例えば、天然黒鉛

や、人造黒鉛等が挙げられる。後に製造方法において詳しく説明するが、例えば、上記結晶性の高い粉末状の炭素物質を原料とし、その結晶性を変化させることで本発明の負極活物質材料を製造することができる。なお、本発明の負極活物質材料の結晶性に関する上記パラメータの満足すべき条件については、上述したのでここでは省略する。

【0020】粉末を構成する粒子の粒子径は、特に制限されるものではないが、体積平均粒子径 D_{50} が $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。 D_{50} が $2\mu\text{m}$ 未満の場合には、結晶性の低い微粒子の割合が多くなり、電池の劣化を促進するおそれがあるからであり、 $30\mu\text{m}$ を超えると、電極の作製が困難になるからである。ここで、体積平均粒子径 D_{50} は、体積の個数平均値を粒子径に換算したものである。

【0021】また、粉末を構成する粒子のほとんどが $1\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有するものであることが望ましい。後に詳しく説明するが、非晶質成分である結晶性の低い粒子は、 $1\mu\text{m}$ 未満の微粒子として存在する。したがって、そのような微粒子の割合をできるだけ少なくすることで、より電池の劣化を抑制することができる。具体的には、粉末を構成する粒子の総重量において99%以上が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有するものであることが望ましい。〈リチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法〉本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法は、粉末状の炭素物質からなるリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法であって、原料準備工程と結晶性調整工程とを含んで構成される。以下、両工程について説明する。

【0022】(1)原料準備工程

本工程は、CuK α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(a) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.01$

(b) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W < 0.2$

(c) 層間距離 $d_{002}(\text{nm})$; $d_{002} < 0.337$ を満足するような粉末状の原料炭素物質を準備する工程である。

【0023】原料炭素物質は、上記(a)～(c)の条件を満足できるものであれば、特に制限するものではない。すなわち、原料炭素物質は、結晶性の高い炭素物質であり、例えば、天然黒鉛や、天然黒鉛とコークスを混合し 2800°C 以上で熱処理した人造黒鉛、あるいは、易黒鉛化性炭素を 2800°C 以上の高温で熱処理した人造黒鉛等が挙げられる。なお、原料炭素物質は、製造者が自ら製造して準備してもよく、また購入して準備しても構わない。

【0024】ここで、易黒鉛化性炭素には、コークス、

ビッチ類を400℃前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体(メソカーボンマイクロビーズ:MCM B)等がある。原料炭素物質として人造黒鉛を使用する場合、上記メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化した黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(黒鉛化MCM B)を用いることが望ましい。この黒鉛化MCM Bは、球状形態をしていることが特徴であり、比表面積が小さく電解液の分解を最小限に抑え、かつ充填密度の向上に寄与することができる。したがって、黒鉛化MCM Bを原料炭素物質に用いて製造した本発明の負極活物質材料を負極活物質として使用した二次電池は、エネルギー密度のより高い電池となる。また、結晶子がラメラ状に配列し、結晶子端面が粒子表面に露出しているため、黒鉛化MCM Bを原料炭素物質に用いて製造した本発明の負極活物質材料を負極活物質として使用した二次電池は、充放電時のリチウムの吸蔵・放出がスムーズで、出力特性にも優れた電池となる。

【0025】(2) 結晶性調整工程

本工程は、前記原料準備工程で準備した原料炭素物質を、その結晶性を変化させて、Cu K α 線を用いた粉末X線回折法によって得られた以下の3つのパラメータが、以下の条件、

(A) (110)面の回折線の強度 I_{110} と(002)面の回折線の強度 I_{002} との比 I_{110}/I_{002} ; $I_{110}/I_{002} \leq 0.015$

(B) (002)面のピークの半値幅 $W(^{\circ})$; $W \geq 0.2$

(C) 層間距離 $d_{002}(nm)$; $d_{002} \geq 0.337$ を満足するような炭素物質とする工程である。

【0026】結晶性を変化させる方法は、特に制限するものではない。その一例として、原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させて行う方法が挙げられる。原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させると、プラスの電荷を持ちやすい溶媒中の窒素原子とマイナスの電荷を持ちやすい炭素原子が引き合って、炭素物質中に溶媒が浸透するため、極めて簡単に原料炭素物質の結晶性を変化させることができる。

【0027】この場合、窒素を含有する有機溶媒として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、トリエチルアミン、ピリジン等を用いることができる。特に、結着剤として用いるポリフッ化ビニリデンとの親和性が高いという理由から、N-メチル-2-ピロリドンを用いることが望ましい。なお、原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させる場合には、攪拌して行うことが望ましい。また、分散させる時間は24時間～数日間程度、溶媒温度は室温～80℃程度とすればよい。

【0028】なお、原料炭素物質、あるいは結晶性を変化させて得られる炭素物質の粒子の中に、結晶性の低い微粒子が含まれている場合には、その微粒子を取り除く

ことが望ましい。上述したように、結晶性の低い粒子は1 μm 未満の微粒子として存在する。したがって、そのような微粒子の割合をできるだけ少なくすることで、より電池の劣化を抑制することができる。この場合には、本結晶性調整工程を、原料炭素物質の微粒子あるいは炭素物質の微粒子を除去する微粒子除去工程を含んで構成することができる。微粒子の除去は、原料炭素物質の結晶性を変化させる前に行ってもよく、結晶性を変化させた後で行ってもよい。さらに、原料炭素物質の結晶性を変化させている間に行ってもよい。また、微粒子を除去する回数は特に限定されるものではなく、1～10回程度行えばよい。

【0029】微粒子を除去する方法は、特に限定されるものではなく、粒子の分級に用いられる一般の方法を用いればよい。例えば、気体分級、液体分級等を用いることができる。なかでも、より粒子径の小さな微粒子を確実に除去できるという理由から液体分級を用いることが望ましい。この場合、微粒子除去工程は、原料炭素物質あるいは炭素物質を分級液に分散させた後、静置することにより沈降させ、沈降せずに上澄み液中に浮遊した微粒子を除去する工程を含んで構成することができる。

【0030】分級液は、特に限定されるものではなく、除去したい微粒子の粒子径等に応じて粘度、比重等を考慮し、適宜選択すればよい。例えば、結晶性調整工程において、原料炭素物質の結晶性を変化させる方法として、原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させる方法を採用した場合には、その窒素を含有する有機溶媒を分級液とすることができる。本態様を採用した場合には、新たに分級液を準備する必要はなく、原料炭素物質を窒素を含有する有機溶媒に分散させた後、静置することにより微粒子を分級することができる。つまり、結晶性を変化させるのと同時に微粒子を除去することができるため、結晶性調整工程と微粒子除去工程とを実質的に一つの工程とすることができる。

【0031】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を負極活物質として用いたものである。以下、そのリチウム二次電池の主要構成について説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挟装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従うため、以下の説明は、これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。

【0032】正極は、リチウムイオンを吸蔵・放出できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じて適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成することができる。

【0033】正極活物質には、例えば、4V級の二次電池を構成できるという観点から、基本組成を LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等とする層状岩塩構造のリチウム遷移金属複合酸化物、基本組成を LiMn_2O_4 等とするスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。なかでも、基本組成を LiNiO_2 とする層状岩塩構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、Coを中心金属としたリチウム遷移金属複合酸化物より低価格であり、単位重量あたりの放電容量が大きい二次電池を構成できることから好適である。

【0034】なお、基本組成とは、上記各複合酸化物の代表的な組成という意味であり、上記組成式で表されるものの他、例えば、リチウムサイトや遷移金属サイトを他の1種または2種以上の元素で一部置換したもの等の組成をも含む。また、必ずしも化学量論組成のものに限定されるわけではなく、例えば、製造上不可避免的に生じるLi、Ni等の陽イオン元素が欠損した、あるいは酸素元素が欠損した非化学量論組成のもの等をも含む。さらに、リチウム遷移金属複合酸化物のうち1種類のものを用いることも、また、2種類以上のものを混合して用いることもできる。

【0035】正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0036】負極は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成することができる。

【0037】負極活物質には、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を用いる。なお、本発明の負極活物質材料は、その結晶構造、粒子径等により種々の材料が存在する。したがって、それらの1種を負極活物質として用いるものであってもよく、また、2種以上を混合して用いるものであってもよい。さらに、本発明の負極活物質材料と既に公知の負極活物質材料とを混合して負極活物質とする構成を採用することもできる。そして、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0038】正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレ

ン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0039】非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じる LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等を用いることができる。

【0040】なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキシド等の高分子量ポリマーと LiClO_4 や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【0041】以上のものから構成されるリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0042】〈他の実施形態の許容〉これまでに説明した本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料、その製造方法、およびリチウム二次電池の実施形態は例示にすぎず、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料およびその製造方法、また本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を負極活物質に用いたリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。

【0043】

【実施例】上記実施形態に基づいて、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を2種類製造した。また、比較のため、結晶性の高い通常の黒鉛と低結晶性黒鉛とを準備し、それら各材料を負極活物質として用いたリチウム二次電池を作製し、保存特性を評価した。

【0044】以下、リチウム二次電池用負極活物質材料の製造、リチウム二次電池の作製および保存特性の評価について説明する。

【0045】〈リチウム二次電池用負極活物質材料の製造〉

(1) 実施例1の負極活物質材料

原料炭素物質として、粉末状(平均粒子径 $25\mu\text{m}$)の黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(黒鉛化MCMB: 焼成温度 2800°C)を準備した。なお、黒鉛化MCM

BをCuK α 線を用いた粉末X線回折法により解析し、以下に示す3つのパラメータ値から、黒鉛化MCMBの結晶性が高いことを確認した。 $I_{110}/I_{002}=0.007$ 、 $W=0.165(^{\circ})$ 、 $d_{002}=0.335(\text{nm})$ 。

【0046】この黒鉛化MCMBを、窒素を含有する有機溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、1週間放置した。その後、200℃下で減圧乾燥して粉末状の炭素物質を得た。得られた炭素物質を実施例1の負極活物質材料とした。

【0047】(2) 実施例2の負極活物質材料
実施例1の負極活物質材料の製造において、さらに炭素物質の微粒子を除去する工程を加えた以外は、上記(1)と同様に製造した。すなわち、黒鉛化MCMBを、N-メチル-2-ピロリドンに分散させ、3日間静置した後、上澄み液を捨てることで上澄み液中に浮遊した炭素物質の微粒子を除去した。さらに、分級液としてN-メチル-2-ピロリドンを加え、再び炭素物質を分散させた後、4日間静置して同様に上澄み液中に浮遊し

た炭素物質の微粒子を除去した。その後、200℃下で減圧乾燥して粉末状の炭素物質を得た。得られた炭素物質を実施例2の負極活物質材料とした。

【0048】(3) CuK α 線を用いた粉末X線回折法による解析およびSEM観察

上記実施例1、2の負極活物質材料について、CuK α 線を用いた粉末X線回折法による解析を行った。図1に、実施例2の負極活物質材料、および原料炭素物質である黒鉛化MCMBを200℃下で減圧乾燥したもの(以下、「比較例1の炭素物質」とする。)のX線回折パターンを示す。また、表1に、実施例1、2の負極活物質材料、および比較例1の炭素物質について、得られた3つのパラメータの値を示す。なお、比較のため、2300℃で焼成され結晶性の低い黒鉛化MCMBを200℃下で減圧乾燥したもの(以下、「比較例2の炭素物質」とする。)についてのパラメータの値も合わせて示す。

【0049】

【表1】

	I_{110}/I_{002}	(002)面のピーク 半値幅W($^{\circ}$)	層間距離 d_{002} (nm)
実施例1の負極活物質材料	0.013	0.218	0.338
実施例2の負極活物質材料	0.012	0.212	0.337
比較例1の炭素物質	0.007	0.165	0.335
比較例2の炭素物質	0.053	0.195	0.339

【0050】表1より、実施例1、2の負極活物質材料は、比較例1の炭素物質と比較して、 I_{110}/I_{002} および d_{002} の値が若干大きくなっている。つまり、実施例1、2の負極活物質材料は、原料の炭素物質よりも黒鉛化度が若干低下していることがわかる。一方、低結晶性黒鉛である比較例2の炭素物質と比較すると、実施例1、2の負極活物質材料の I_{110}/I_{002} および d_{002} の値は小さい。つまり、もともと結晶性の低い炭素物質に比べると、実施例1、2の負極活物質材料の黒鉛化度は高いことがわかる。

【0051】また、半値幅Wの値は、比較例1、2の炭素物質では0.2°未満であるのに対し、実施例1、2の負極活物質材料では0.2°以上となっている。これは、結晶性の高い炭素物質の結晶性を変化させたことに起因するものであり、結晶子の配向性が低いこと、層間距離が一律ではないこと等が原因と考えられる。したがって、本発明の負極活物質材料である実施例1、2の負極活物質材料は、結晶性の高い炭素物質と比較すると若干黒鉛化度は低下しているが、もともと結晶性の低い炭

素物質とは異なるものであることが確認できた。

【0052】なお、実施例1の負極活物質材料と実施例2の負極活物質材料とを比較すると、実施例2の負極活物質材料の方がより比較例1の炭素物質に近い結晶性を有することがわかる。これは実施例2の負極活物質材料では、結晶性の低い炭素物質の微粒子を除去したからであると考えられる。

【0053】ここで、実施例1の負極活物質材料を走査型電子顕微鏡(SEM)により撮影した写真を図2に、実施例2の負極活物質材料をSEMにより撮影した写真を図3にそれぞれ示す。図2の写真より、実施例1の負極活物質材料では、粒子径が10 μm ~30 μm 程度の粒子に加え、1 μm 未満の微粒子が数多く観察された。一方、図3の写真より、実施例2の負極活物質材料では、粒子のほとんどが1 μm 以上の粒子径を有するものであり、1 μm 未満の微粒子はほとんど観察されない。したがって、液体分級を行った実施例2の負極活物質材料は、その粉末を構成する粒子のほとんどが1 μm 以上の粒子径を有するものであり、分級を行わなかったもの

より結晶性の低い粒子が少ないことが確認できた。

【0054】なお、参考までに、実施例2の負極活物質材料を製造する際に取り除かれた微粒子をSEMにより撮影した写真を図4に示す。図4の写真より、除去された微粒子は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の不定形微粒子であることがわかる。そして、ここには示さないが、X線回折パターンから、この微粒子は非晶質成分であることが確認された。

【0055】また、実施例1、2の負極活物質材料を製造する際に使用した、黒鉛化MCMBを分散させたN-メチル-2-ピロリドン回収し、約10万分の1の重量になるまで濃縮して赤外線吸収法(IR法)による測定を行った。その結果、回収したN-メチル-2-ピロリドンは、未使用のN-メチル-2-ピロリドンとほぼ同じ吸収スペクトルを示した。これより、黒鉛化MCMBをN-メチル-2-ピロリドンに分散させても、黒鉛化MCMBの成分は溶出していないと考えられる。つまり、実施例1、2の負極活物質材料は、黒鉛化MCMBの組成が変化したものではないと考えられる。

【0056】<リチウム二次電池の作製および保存特性の評価>

(1) リチウム二次電池の作製

上記実施例1、2の負極活物質材料、および比較例1、2の炭素物質をそれぞれ負極活物質に用いてリチウム二次電池を作製した。

【0057】まず、負極活物質となるそれぞれの材料の95重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の負極合材を調製した。次いで、このペースト状の負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、負極合材の厚さが片面当たり $30\mu\text{m}$ のシート状のものを作製した。このシート状の負極は $56\text{mm}\times 500\text{mm}$ の大きさに裁断して用いた。

【0058】対向させる正極は、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を活物質として用いた。まず、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物85重量部に、導電材としてのカーボンブラックを10重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して、ペースト状の正極合材を調製した。次いで、このペースト状の正極合材を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、正極合材の厚さが片面当たり $40\mu\text{m}$ のシート状のものを作製した。このシート状の正極は $54\text{mm}\times 450\text{mm}$ の大きさに裁断して用いた。

【0059】上記それぞれ正極および負極を、それらの間に厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅 58mm のポリエチレン製セパレータを挟んで捲回し、ロール状の電極体を形成した。そ

して、その電極体を18650型円筒形電池ケース(外径 18mm φ、長さ 65mm)に挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で1:1に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1M の濃度で溶解したものを用いた。

【0060】なお、実施例1の負極活物質材料を負極活物質として用いたリチウム二次電池を実施例1のリチウム二次電池とし、実施例2の負極活物質材料を負極活物質として用いたリチウム二次電池を実施例2のリチウム二次電池とし、比較例1の炭素物質を負極活物質として用いたリチウム二次電池を比較例1のリチウム二次電池とし、比較例2の炭素物質を負極活物質として用いたリチウム二次電池を比較例2のリチウム二次電池とした。

【0061】(2) 保存特性の評価

上記実施例1、2および比較例1、2のそれぞれのリチウム二次電池について保存特性を評価した。まず、コンディショニングとして、温度 20°C 下にて、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で 4.1V まで充電した後、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で 3.0V まで放電を行った。コンディショニングの後、初期容量を測定するために、温度 20°C 下にて、3サイクルの充放電を行った。その充放電条件は、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電上限電圧 4.1V まで充電を行い、さらに 4.1V の定電圧で2時間充電を続け、その後、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電下限電圧 3.0V まで放電を行う充放電を1サイクルとするものである。この充放電の3サイクル目の放電容量を、 20°C における正極活物質の単位重量あたりの初期放電容量とした。

【0062】次いで、初期の内部抵抗を算出するために、入出力パワー測定を行い、入出力時の内部抵抗を算出した。入出力パワー測定は以下の条件で行った。まず、各リチウム二次電池の初期容量の50%まで充電した状態(SOC50%)で、 1A の電流で10秒間放電させ、10秒目の電圧を測定した。再びSOC50%の状態に充電した後、 3A の電流で10秒間放電させ、10秒目の電圧を測定した。さらに、SOC50%の状態に充電した後、 5A の電流で10秒間放電させ、10秒目の電圧を測定した。そして、電圧の電流依存性を求め、電流-電圧直線の勾配を出力時の内部抵抗とした。また、同様の手順で充電を行い、各10秒目の電圧を測定して、電流-電圧直線の勾配から入力時の内部抵抗を求めた。求めた入出力時の内部抵抗の平均値を初期内部抵抗とした。

【0063】次に、保存試験を行った。保存試験は、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で電圧が 4.1V に到達するまで充電を行い、さらに 4.1V の定電圧で2時間充電を続けることにより、各二次電池をSOC10

0%の状態とした後、60℃の恒温槽に1ヶ月間保存することとした。そして、保存後に上記と同様にして出力時の内部抵抗を求め、その平均値を保存後内部抵抗とした。そして、保存試験の前後における内部抵抗の値から、式 $\left[\left\{ \frac{\text{保存後内部抵抗}}{\text{初期内部抵抗}} - 1 \right\} \times 100 (\%) \right]$ を用いて内部抵抗増加率(%)を計算した。

【0064】さらに、参考として、各リチウム二次電池に対し、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、電池の実使用温度範囲の上限と目される60℃の温度条件下で、電流密度 2 mA/cm^2 の定電流で充電上限電圧4.1Vまで充電を行い、次いで電流密度 2 mA/cm^2 の定電流で放電下限電圧3.0Vまで放電を行う充放電を1サイクルとし、このサイクルを合計500サイクル行うものとした。そして、各リチウム二次電池の500サイクル目の放電容量を測定し、正極活物質の単位重量あたりのサイクル後放電容量を算出した。そして、式 $\left[\frac{\text{サイクル後放電容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100 (\%) \right]$ から各リチウム二次電池の容量維持率(%)を求めた。表2に、各リチウム二次電池の初期内部抵抗($\text{m}\Omega$)、保存後内部抵抗($\text{m}\Omega$)、内部抵抗増加率(%)、初期放電容量(mAh/g)、容量維持率(%)の値を示す。

【0065】

【表2】

	初期内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	保存後内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	内部抵抗増加率 (%)	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1の二次電池	83.5	95.1	13.9	163	78.9
実施例2の二次電池	81.1	89.3	10.1	165	79.1
比較例1の二次電池	94.2	120.5	43.1	160	78.5
比較例2の二次電池	88.7	160.9	81.4	157	64.7

【0066】表2より、初期内部抵抗の値では各二次電池により大きな差は見られないが、保存後内部抵抗の値は、実施例1、2の二次電池と比較例1、2の二次電池とでは大きく異なっていることがわかる。つまり、実施例1、2の二次電池では、保存後の内部抵抗増加率はそれぞれ約14%、約10%であるのに対し、比較例1、2の二次電池では、約43%、約81%と大きな値となった。特に、低結晶性黒鉛を負極活物質として用いた比較例2の二次電池では、内部抵抗の増加が甚だしかった。つまり、本発明の負極活物質材料は、結晶子の配向等が均一ではなく黒鉛化度は若干低いものの、もともと結晶性の低い炭素物質とは大きく異なるものであることがわかる。そして、結晶子の配向性等が異なることにより、保存中の結晶性の変化は充分抑制されることがわかる。

【0067】よって、本発明の負極活物質材料を負極活

物質に用いることで、電池の保存による内部抵抗の上昇が効果的に抑制されることが確認できた。特に、微粒子を除去した負極活物質材料を用いた実施例2の二次電池は、内部抵抗の増加率が小さい。これは、負極活物質材料に含まれる非晶質成分である微粒子を除去したことにより、電池の劣化がより抑制されることを示すものである。

【0068】また、サイクル試験後の容量維持率については、実施例1、2の二次電池と比較例1の二次電池とで大きな差は見られなかった。一方、もともと結晶性の低い炭素物質を用いた比較例2の二次電池では、サイクル試験後に容量は大きく低下し、サイクル特性は良好とはいえない。これより、本発明の負極活物質材料を用いた二次電池は、結晶性の高い炭素物質を用いた二次電池と同等のサイクル特性を有していることが確認できた。

【0069】以上より、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、容量が大きく、かつ、充電状態の高い状態で長期間保存した場合であっても内部抵抗の上昇が少ない保存特性の良好な二次電池を構成することができることが確認できた。

【0070】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料は、粉末状の炭素物質からなり、結晶性を変化させることにより、炭素物質粒子の内部応力を緩和したものである。本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料を負極活物質として用いることにより、充電状態の高い状態で長期間保存した場合であっても内部抵抗の上昇が少ない保存特性の良好な二次電池を構成することができる。また、本発明のリチウム二次電池用負極活物質材料の製造方法によれば、本発明の負極活物質材料を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

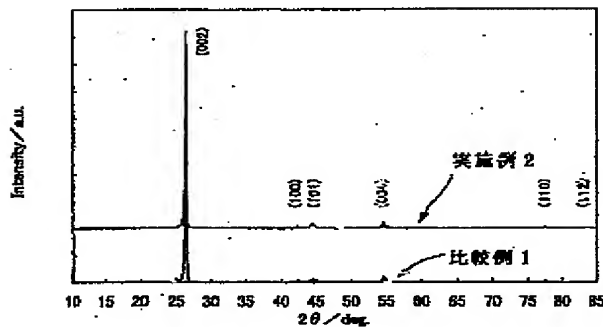
【図1】 実施例2の負極活物質材料および比較例1の炭素物質のX線回折パターンを示す。

【図2】 実施例1の負極活物質材料のSEM写真を示す。

【図3】 実施例2の負極活物質材料のSEM写真を示す。

【図4】 実施例2の負極活物質材料を製造する際に取り除かれた微粒子のSEM写真を示す。

【図1】



【図3】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成13年7月17日(2001. 7. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

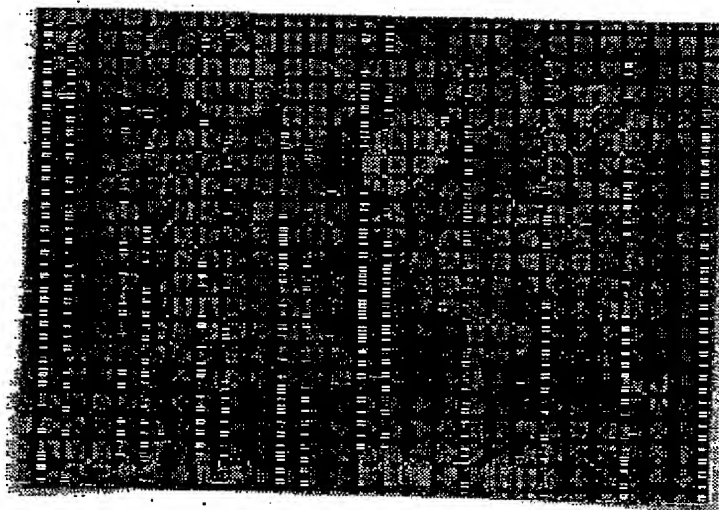
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

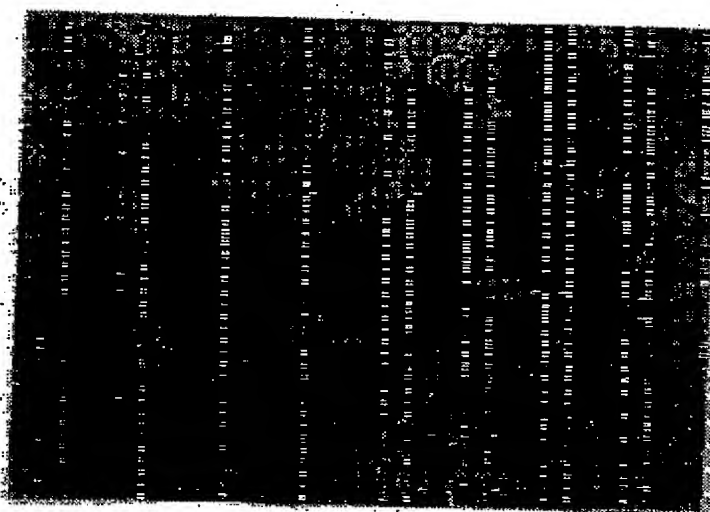
【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

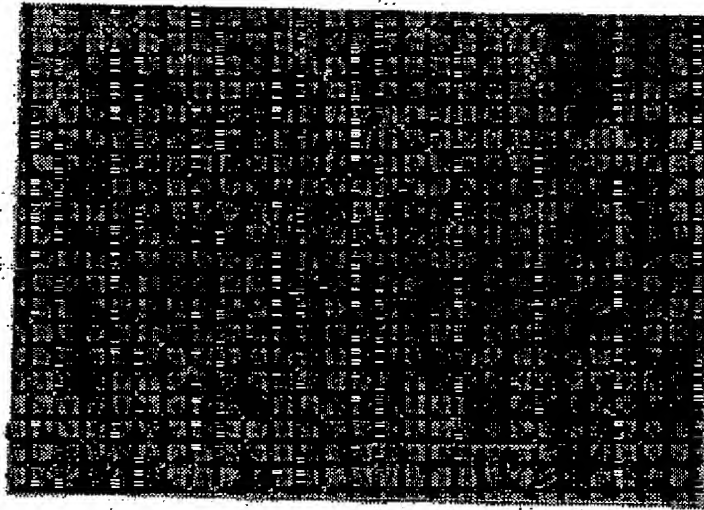
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G046 CA07 CB02 CB09 CC10

5H029 AJ04 AK03 AL06 AL07 AM03

AM04 AM05 AM07 CJ12 CJ28

DJ16 DJ17 HJ05 HJ13

5H050 AA09 AA12 BA17 CA07 CA08

CA09 CB07 CB08 CB09 FA17

FA19 GA12 GA27 HA05 HA13